

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和63年(1988)4月4日

C 25 B 3/00

6686-4K

発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 水酸化第四アンモニウム水溶液の製造方法

前置審査に係属中

⑯ 特 願 昭60-12109

⑰ 公 開 昭61-170588

⑱ 出 願 昭60(1985)1月25日

⑲ 昭61(1986)8月1日

⑳ 発 明 者 清水 駿 平 アメリカ合衆国, ワシントン州 98837, モーゼス, レイク, フェアウェイ・ドライブ 20

㉑ 発 明 者 長 俊 達 神奈川県川崎市麻生区高石5丁目1の18

㉒ 発 明 者 八 木 修 神奈川県川崎市幸区下平間255

㉓ 出 願 人 多摩化学工業株式会社 東京都大田区蒲田5丁目36番2号

㉔ 代 理 人 弁理士 成瀬 勝夫 外2名

審 査 官 中 嶋 清

㉕ 参 考 文 献 特開 昭60-131986 (JP, A)

1

2

㉖ 特許請求の範囲

1 トリアルキルアミンと炭酸ジアルキルとを反応させて第四アンモニウムの無機酸塩を合成し、次いで陽イオン交換膜を隔膜として用いた電解槽で上記無機酸塩を電解して水酸化第四アンモニウムを製造することを特徴とする水酸化第四アンモニウム水溶液の製造方法。

2 上記無機酸塩が、炭酸テトラメチルアンモニウムであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の水酸化第四アンモニウム水溶液の製造方法。

3 上記無機酸塩が、炭酸テトラエチルアンモニウムであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の水酸化第四アンモニウム水溶液の製造方法。

発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、半導体装置の製造工程における半導体基板(ウェハ)の洗浄やレジスト膜の現像等の処理剤として使用される超高純度の水酸化第四アンモニウム水溶液の製造方法に関するものである。

【従来の技術】

従来、電子工業におけるICやLSIの製造工程においては、ウェハ表面の洗浄や食刻、あるいはウ

エハ上に形成されたレジスト膜の現像等のため処理剤として水酸化第四アンモニウム水溶液が広く利用されている。

そして、この水酸化第四アンモニウム水溶液については、例えば、Li、Na、K、Fe、Ni、Al、Cr、Zn等の陽イオンや、Cl、Br、I等の陰イオン等が不純物として存在すると、得られたICやLSIの精度が悪くなって電子回路の動作を妨げるといった問題が生じるほか、貯蔵中においても水酸化第四アンモニウム水溶液に残留する高腐食性の不純物が容器を腐蝕してその純度低下を招くといった弊害が生じる。

このため、水酸化第四アンモニウム水溶液内の不純物の含有量については、これを可及的に除去することが要請されており、特に最近の半導体装置の高集積化に伴い、より高純度でかつ貯蔵中に上記不純物を生じない貯蔵安定性に優れた水酸化第四アンモニウム水溶液の開発が要求されている。

そして、この様な高純度の水酸化第四アンモニウム水溶液を製造する方法としては、例えば、米国特許第4394226号明細書に記載された方法がある。すなわちこの方法は、陽イオン交換膜により分離される陽極と陰極とを有する電解槽において第四アンモニウムのハロゲン化物を電気分解して

高純度の水酸化第四アンモニウム水溶液を製造する方法である。

しかしながら、この方法においては電解過程で陽極液中に有害、かつ高腐蝕性のハロゲンイオン、ハロゲンガスが高濃度で生じ、これ等ハロゲンイオン等によりPt等の金属からなる陽極自体が腐蝕されてその腐蝕生成物がイオン交換膜を通過して陰極液側に移行し、水酸化第四アンモニウム水溶液の純度低下を招くほか、使用済みの陽極液についてはこれを無害化处理する必要が生じて廃液処理コストが嵩むという問題があつた。

また、上記ハロゲンイオン等が電解中に合成樹脂製の陽極室や陽イオン交換膜を劣化させるという問題もあり、特にポリスチレン製のイオン交換膜は全く使用できず、また、耐久性に優れたフルオロカーボン系の陽イオン交換膜でも経時的劣化が大きくて長期間の使用には耐えられず、工業的製法に適さない方法であつた。

しかも、陽イオン交換膜のイオン選択性やガス遮断性が完全ではないため、微量のハロゲンイオンやハロゲンガスが上記交換膜を通過して陰極液である水酸化第四アンモニウム水溶液中に混入し、この水酸化第四アンモニウム水溶液を汎用されている通常のステンレス製容器に貯蔵すると、上記水酸化第四アンモニウム水溶液中の高腐蝕性のハロゲンイオン等によりステンレス製容器が腐蝕され、貯蔵中に純度の低下を招くといった問題もあつた。

このようなことから、本出願人はトリアルキルアミンとギ酸エステルとを反応させて第四アンモニウムのギ酸塩を合成し、次いで陽イオン交換膜を隔膜として用いた電解槽で上記ギ酸塩を電解して水酸化第四アンモニウム水溶液を製造する方法を提案した（特開昭60-100690号）。

この方法によると、電解中において陽極液中に高濃度のハロゲンイオン等が発生するのを回避できるため、陽イオン交換膜の劣化を防止できると共に、高純度の水酸化第四アンモニウム水溶液が得られ、かつその貯蔵安定性も向上する。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、この方法によつて得られた水酸化第四アンモニウム水溶液においても、微量のギ酸イオン（ HCOO^- ）が含まれており、ハロゲンイオン程ではないにせよこのギ酸イオンにより貯

蔵中ステンレス製容器が腐蝕され、長期間の保存中にはその純度が若干低下するという問題点があり、更にはこの水酸化第四アンモニウム水溶液を現像剤として使用した場合、ギ酸イオンが有機系のレジスト膜と親和性を有して現像性能に著しく影響を及ぼし、ギ酸イオンの含有量の違いによつて現像条件が変わり、最終製品の品質バランスが不均一になり易いという問題点があつた。

また、この方法においては、第四アンモニウムのギ酸塩の電解時に陽極にギ酸イオンが生成し、このギ酸イオンが炭酸ガスにまで電解、酸化されるため、第四アンモニウムのハロゲン化塩を電解する場合に比べて2倍の電氣量を必要とするという問題があり、更に、トリアルキルアミンとギ酸エステルとを反応させて第四アンモニウムのギ酸塩を製造する際、高温（130℃程度）及び高圧（20kg/cm²程度）の反応条件が要求され、反応的に一部分解が生じて最終生成物である水酸化第四アンモニウムの収率が悪いという問題点もあつた。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、電解中に電極の腐蝕や交換膜の劣化の原因となるハロゲンイオンやギ酸イオン等の発生がなく、しかも電解時の電氣量がギ酸塩の場合の約半分程度で済むと共にその収率が高く、更にステンレス製容器での貯蔵安定性に優れ、かつ現像剤として使用した場合に現像性能にばらつきの無い超高純度の水酸化第四アンモニウム水溶液の製造方法を提供するものである。

すなわち本発明は、トリアルキルアミンと炭酸ジアルキルとを反応させて第四アンモニウムの無機酸塩を合成し、次いで陽イオン交換膜を隔膜として用いた電解槽で上記無機酸塩を電解して水酸化第四アンモニウムを製造することを特徴とする水酸化第四アンモニウム水溶液の製造方法である。

ここで、上記トリアルキルアミンとしてはトリメチルアミン（ $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ）やトリエチルアミン（ $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ ）が、また、炭酸ジアルキルとしては炭酸ジメチル〔 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2$ 〕や炭酸ジエチル〔 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_2$ 〕があり、これ等をメチルアルコール又はエチルアルコール等の溶媒中で反応させて第四アンモニウム無機酸塩を合成する。この際の反応条件としては、通常、反応温度は100℃

(3)

(3)

5

6

(但し反応圧力 6.0 kg/cm^2 下において) $\sim 150^\circ\text{C}$ (但し反応圧力 20 kg/cm^2 下において)、好ましくは $140^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ がよく、また反応時間は2時間以上、好ましくは4時間以上がよい。また、反応終了後、得られた反応混合物については、蒸溜、好ましくは減圧蒸溜により未反応物等を除去する。

次に、上記反応生成物である第四アンモニウム無機酸塩の水溶液については、必要により蒸溜精製した後に陽イオン交換膜を隔膜とした電解槽の陽極室に供給し、直流電圧を印加して電解を行うことにより、第四アンモニウムイオンが陽イオン交換膜を通って陰イオン室に移動し、この陰イオン室内に水酸化第四アンモニウムが生成される。この時、陰極では水素が、陽極では炭酸ガスが夫々発生する。

尚、上記陽イオン交換膜としては耐久性の優れたフルオロカーボン系の膜を用いることが好ましい。但し本発明においては、電解中に陽イオン交換膜へ悪影響を及ぼすハロゲンイオンやギ酸イオンが発生しないため、安価なポリスチレン系やポリプロピレン系の交換膜も使用することができる。

また、上記電解槽中に挿入される陽極としては、例えば高純度黒鉛電極、白金族酸化物で被覆されたチタン電極等が使用される。陰極としては、例えば耐アルカリ性のステンレス、ニッケル等が使用される。

上記電解槽での電解のあたつては、電流密度を $1\sim 50\text{ A/d m}^2$ の範囲に設定することが好ましい。また第四アンモニウム無機酸塩の水溶液の供給方法としては循環式が採用される。陽極室及び陰極室内の各液の滞留時間は、60秒間以内、好ましくは $1\sim 10$ 秒間とする。この際、上記無機酸塩の水溶液は陽極室内に供給するが、その濃度は60重量%以内、好ましくは $5\sim 40$ 重量%に設定する。陰極室内には純水を供給するが、純水は電気伝導度が低く、運転開始時において電解が起き難くなるため、水酸化第四アンモニウムを $0.01\sim 1.0$ 重量%程度添加したものを使用することが望ましい。

尚、本発明は超高純度の水酸化第四アンモニウム水溶液の製造を目的とすることから、原料であるトリアルキルアミンや炭酸ジアルキル、並びに純水等は高純度に精製されたものを用いることは

勿論、電解槽の各部材や循環液の貯槽等を予め充分に洗浄処理することが望ましい。また、電解槽や貯槽は系外からの不純物の混入を防止するために、高純度の不活性ガスでシールすることが望ましい。

〔作用〕

本発明によれば、トリアルキルアミンと炭酸ジアルキルとの反応により合成された第四アンモニウムの無機酸塩を電解して水酸化第四アンモニウムの水溶液を製造するため、電解中に交換膜等の腐蝕劣化の原因となるハロゲンイオンやギ酸イオン等が発生せず、また、電解後における陽極室液中に有害なハロゲンイオンやギ酸イオン等が蓄積しないほか、陽極の腐蝕も無い。

15 〔実施例〕

以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

実施例 1

トリメチルアミン 124 g (約 2.1 mol)と炭酸ジメチル 95 g (約 1.05 mol)とをメチルアルコール 200 g に溶解し、これを反応容器内に充填して反応温度 120°C 、反応圧力 13 kg/cm^2 、反応時間 5.5 時間の条件下で反応させた。

そして反応生成物からメチルアルコール及び未反応のトリメチルアミン、炭酸ジメチル等を減圧蒸溜して除去し、次いでこの反応生成物を純水 0.2 l に溶解し、再度減圧蒸溜した後、純水を加えて第四アンモニウム無機酸塩の水溶液 1 l を得た。

一方、黒鉛製陽極が挿入され、フルオロカーボンコーティングされたステンレス製の陽極室と、ステンレス(SUS304)製陰極が挿入されたステンレス(SUS304)製陰極室の間に、フルオロカーボン系のイオン交換膜(デュポン社製;商品名Nafion324)を配置した構造の電解槽を用意した。

そして、この電解槽の陽極室内に上記第四アンモニウム無機酸塩の水溶液を滞留時間 2.5 秒間の条件で循環させると共に、陰極室内に 0.01 mol/l の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を滞留時間が 5 秒間の条件で循環させ、かつ陽極と陰極の間に電圧 13 V 、電流約 2.0 A/d m^2 の直流電圧を印加して約 32 時間の電解を行い、水酸化テトラメチルアンモニウム 175 g が溶解した水溶液を製造した。尚、水酸化テトラメチルアンモニウムの定

量については以下の実施例及び比較例共中和滴定法により行つた。

実施例 2

黒鉛性電極の代わりに白金電極を使用した以外は実施例1と同様な電解槽を用い、かつ同様な条件下で炭酸テトラメチルアンモニウムの電解を行なつて水酸化テトラメチルアンモニウム176gが溶解した水溶液を製造した。

実施例 3

ポリスチレン系の陽イオン交換膜（徳山曹達社製；商品名C66-10F）を陽極室と陰極室の間に介装させた構造の電解槽を用いた以外は実施例1と同様な条件下で電解を行つて水酸化テトラメチルアンモニウム174gが溶解した水溶液を製造した。

実施例 4

トリメチルアミン124g(約2.1mol)と炭酸ジメチル190g(約2.1mol)とをメチルアルコール200gに溶解し、これを反応容器内に充填して反応温度110℃、反応圧力6.1kg/cm²、反応時間5.5時間の条件下で反応させた。

そして、反応生成物からメチルアルコール及び未反応のトリメチルアミン、炭酸ジメチル等を減圧蒸溜して除去し、次いでこの反応生成物を純水0.2ℓに溶解し、再度減圧蒸溜した後純水を加えて第四アンモニウム無機酸塩の水溶液1ℓを得た。

そして、実施例1と同様な電解槽の陽極室内に上記第四アンモニウム無機酸塩の水溶液を滞留時間2.5秒間の条件で循環させると共に、陰極室内に0.01mol/ℓの水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を滞留時間が5秒間の条件で循環させ、かつ、陽極と陰極の間に電圧13V、電流約2.0A/d cm²の直流電圧を印加して約40時間の電解を行い水酸化テトラメチルアンモニウム182gが溶解した水溶液を製造した。

比較例 1

トリメチルアミン124g(約2.1mol)とギ酸メチル126g(約2.1mol)とをメチルアルコール200gに溶解し、これを反応容器内に充填して反応温度132℃、反応圧力18.4kg/cm²、反応時間5.5時間の条件下で反応させた。

そして、反応生成物からメチルアルコール及び未反応のトリメチルアミン、ギ酸メチル等を減圧蒸溜して除去し、次いでこの反応生成物を純水0.2ℓに溶解し、再度減圧蒸溜した後純水を加えてギ酸テトラメチルアンモニウムの水溶液1ℓを得た。

そして、実施例1と同様な電解槽の陽極室内に上記ギ酸テトラメチルアンモニウム水溶液を滞留時間2.5秒間の条件で循環させると共に、陰極室内に0.01mol/ℓの水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を滞留時間が5秒間の条件で循環させ、かつ、陽極と陰極の間に電圧13V、電流約2.0A/d cm²の直流電圧を印加して約47時間の電解を行い水酸化テトラメチルアンモニウム127gが溶解した水溶液を製造した。

比較例 2

黒鉛製電極の代わりに白金電極を使用した以外は比較例1と同様な電解槽を用い、かつ、同様な条件下でギ酸テトラメチルアンモニウムの電解を行なつて水酸化テトラメチルアンモニウム128gが溶解した水溶液を製造した。

しかし、実施例1～4並びに比較例1、2による水酸化テトラメチルアンモニウムの収量、及びその水溶液内の不純物濃度を調べた。その結果を下記第1表に示す。

尚この表において金属陽イオンの濃度についてはフレイムレス原子吸光法により、また陰イオンの濃度についてはイオンクロマト法により検出を行つた。

第 1 表

	最終生成物の収量(g)	不 純 物						
		Cl	Na	Fe	Ni	Cr	Ca	Al
実施例 1	175	検出限界(0.2 ppm)以下	6ppb	5ppb	検出限界(1 ppb)以下	検出限界(1 ppb)以下	3ppb	検出限界(2 ppb)以下
実施例 2	178	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
実施例 3	174	同上	7ppb	同上	同上	同上	4ppb	同上
実施例 4	182	同上	6ppb	同上	同上	同上	3ppb	同上
比較例 1	127	同上	同上	7ppb	同上	同上	5ppb	同上
比較例 2	128	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上

	不 純 物			
	Pt	HCOO ⁻	CO ₃ ²⁻	Mg, Mn, Zn, Cu, Co
実施例 1	検出限界(20 ppb)以下	検 出 限 界 (0.2 ppm)以下	800 ppm	いずれも検出限界(1ppb)以下
実施例 2	同上	同上	同上	同上
実施例 3	同上	同上	同上	同上
実施例 4	同上	同上	同上	同上
比較例 1	同上	2500 ppm	同上	同上
比較例 2	同上	1800 ppm	同上	同上

◎ 尚上記最終生成物の収量(g)は、製造された水酸化第四アンモニウム水溶液中に溶解する水酸化第四アンモニウムの重量を示す。

上記第 1 表から明らかなように、実施例 1～実施例 4 の最終生成物の収量 (g) は、ギ酸メチルを使用した比較例 1～比較例 2 のそれと較べて格段に高いことが確認された。

また、実施例 1～実施例 4 により製造された水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液は、ギ酸イオン (HCOO⁻) の含有量が検出限界 (0.2 ppm) 以下であり、一方 Cl、Na、Fe、Ni、Cr、Ca、Al、Pt、炭酸イオン (CO₃²⁻) Mg、Mn、Zn、Cu、Co の含有量はギ酸メチルを使用した比較例の場合と同程度で、上記処理剤として要求される許容範囲内にあつて極めて高純度のものであり、これを現像剤として使用した場合その現像性能はほぼ均一であることが確認された。

これに対し、比較例 1 及び比較例 2 により製造された水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液内には、それぞれ 2500 ppm、1800 ppm の多量のギ酸

イオン (HCOO⁻) が含まれており、かつその含有割合も製造条件によつて著しく異なっている。

従つて、これ等を現像剤として使用した場合、有機物であるギ酸イオンの含有割合によつて上記レジスト膜に対する親和力が変化してその現像スピードに差異を生じ、この結果現像条件が微妙に変化して最終製品の品質バランスに著しく影響を及ぼすことが確認された。

また、実施例 3 の結果から耐久性の低いポリスチレン系陽イオン交換膜を使用しても高純度の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液が得られることが確認された。

更に、実施例 1 及び比較例 1 により製造された水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を夫々ステンレス製容器に温度 70℃ で 30 日間貯蔵した後での Fe 濃度を調べた。その結果、実施例 1 の場合には、Fe 濃度が 10 ppb と貯蔵初期とほとんど変化

がなかったのに対し、比較例 1 の場合には Fe 濃度が 100ppb と貯蔵初期に比べて著しく高濃度となった。このことから、実施例 1 により得られた水酸化第四アンモニウム水溶液は、その貯蔵安定性が極めて優れていることが判明した。

〔発明の効果〕

以上詳細に述べたように、本発明によればトリアルキルアミンと炭酸ジアルキルとの反応により合成された第四アンモニウムの無機酸塩を電解して水酸化第四アンモニウム水溶液を製造する方法のため、

① 電解中にハロゲンイオンやギ酸イオン等が発生しないことから、交換膜等の腐蝕、劣化が起らず高純度で貯蔵安定性に優れた水酸化第四アンモニウム水溶液を得ることができる。

② 陽極室中に生成された炭酸イオンは炭酸ガスとして系外に放出され、電解後における陽極室液中の無機物濃度は従来の他の塩を用いた場合に較べて非常に少ないことから、その廃液処理コストを著しく低減することができる。

③ 電解に要する電気量がギ酸塩の場合の約半分で済みその収率が高く、かつ、陽極室液中に無機酸、有機酸が蓄積されないことから陰極室での水酸化第四アンモニウム水溶液の濃度を高めることができ、半導体装置の製造工程におけるウエハの洗浄やレジスト膜の現像等に使用する処理剤として好適な水酸化第四アンモニウム水溶液を安価に製造することができる。

等の効果を有している。